

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

61

(11)Publication number : 2002-275413
(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C09D163/00
C09D 5/44
C09D175/04

(21)Application number : 2001-078167

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001

(72)Inventor : TATSUMI TAKESHI
ISHITANI MASAMICHI
JINNO KAZUNOBU

(54) CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION FOR ELECTRONIC PART

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cationic electrodeposition coating composition of leadless type for electronic parts, containing no lead nor tin having possibility of negatively affecting the environment, excellent in hardenability, and capable of giving such a hardened coating film that is excellent in durability, corrosion resistance, and rust prevention and scarcely outgases.

SOLUTION: This cationic electrodeposition coating composition for electronic parts contains an amine-modified epoxy resin and a blocked isocyanate hardener as binder components, wherein the amine-modified epoxy resin comprises an amine-modified polyphenol polyglycidyl ether-type epoxy resin, the blocked isocyanate hardener comprises a mixture of a hardener made of blocked alicyclic isocyanates and another hardener made of blocked aromatic ring-containing isocyanates, and substantially no lead nor tin is contained in the coating composition.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-275413

(P2002-275413A)

(43)公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 163/00
5/44
175/04

識別記号
Z A B

F I
C 0 9 D 163/00
5/44
175/04

テマコード (参考)
Z A B 4 J 0 3 8
A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-78167(P2001-78167)

(22)出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 辰巳 武志

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 石谷 正道

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 優 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子部品用カチオン電着塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 環境に悪影響を与える可能性がある鉛、スズを含有せず、硬化性に優れ、また、硬化塗膜の耐久性、防食性及び防錆性に優れ、硬化塗膜のアウトガス量が少ない、電子部品用無鉛型カチオン電着塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 アミン変性エポキシ樹脂とブロックイソシアネート硬化剤とをバインダー成分として含有する電着塗料組成物において、該アミン変性エポキシ樹脂がアミン変性ポリフェノールポリグリジルエーテル型エポキシ樹脂であり、該ブロックイソシアネート硬化剤が、脂環式イソシアネート類をブロックしたものと；芳香族環を有するイソシアネート類をブロックしたものとの；混合物であり、塗料組成物中に実質的に鉛、スズを含有しない、電子部品用カチオン電着塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミン変性エポキシ樹脂とブロックイソシアネート硬化剤とをバインダー成分として含有する電着塗料組成物において、
該アミン変性エポキシ樹脂がアミン変性ポリフェノールポリグリシルエーテル型エポキシ樹脂であり、
該ブロックイソシアネート硬化剤が、脂環式イソシアネート類をブロックしたものと；芳香族環を有するイソシアネート類をブロックしたものとの；混合物であり、
塗料組成物中に実質的に鉛、スズを含有しない、電子部品用カチオン電着塗料組成物

【請求項2】 前記ブロックイソシアネート硬化剤が、脂環式イソシアネート類をオキシムでブロックしたものと芳香族環を有するイソシアネート類を低級アルコールでブロックしたものとの混合物である、請求項1記載の電子部品用カチオン電着塗料組成物。

【請求項3】 前記脂環式イソシアネート類をブロックしたものがイソホロンジイソシアネートをメチルエチルケトオキシムでブロックしたものである請求項1又は2記載の電子部品用カチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 前記脂環式イソシアネート類をブロックしたものと、前記芳香族環を有するイソシアネート類をブロックしたものとの固形分重量比が50/50～95/5である請求項1～3のいずれか記載の電子部品用カチオン電着塗料組成物。

【請求項5】 前記ブロックイソシアネート硬化剤とアミン変性エポキシ樹脂との配合比が固形分重量比で20/80～40/60である請求項1～4のいずれか記載の電子部品用カチオン電着塗料組成物。

【請求項6】 塗料組成物中の亜鉛イオンの濃度が50 ppm以上である請求項1～5のいずれか記載の電子部品用カチオン電着塗料組成物。

【請求項7】 被塗物がアルミニウムダイキャスト製又はマグネシウムダイキャスト製のコンピューターハードディスクケースである請求項1記載の電子部品用カチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子部品用カチオン電着塗料組成物に関し、特に、実質的に鉛、スズを含まない電子部品用無鉛型カチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属材料を腐蝕から保護しその美感を使用期間中維持するため、その表面には一般に塗装が施される。電着塗装は、複雑な形状を有する被塗物であっても細部にまで塗装を施すことができ、自動的かつ連続的に塗装することができるので、高い防錆性が要求される被塗物の下塗り塗装方法として汎用されている。近年では、コンピューターハードディスクのケース、モータ部品

10

20

30

40

50

のような電子部品も電着塗装がなされるようになっている。

【0003】 電着塗装は、一般に、電着過程と硬化過程を行する。電着過程では、電着塗料の浴に被塗物を浸し、これを陰極として陽極との間に電圧を印加し、塗料を被塗物の表面に析出させる。硬化過程では、被塗物の表面に析出した塗料を120～260℃で焼き付けて硬化させる。

【0004】 電着塗料はイオン化されたバインダー成分や顔料成分等を水性媒体中に分散させたエマルジョンである。被塗物としては導電性のあるものであれば特に限定されず、例えば、鉄板、鋼板、アルミニウム板及びこれらを表面処理したもの、これらの成型物等を挙げることができる。

【0005】 バインダー成分は一般に熱硬化性樹脂組成物である。アミン変性エポキシ樹脂とブロックイソシアネート硬化剤との硬化系は密着性、耐食性、つきまわり性等が良好であり、電着塗料のバインダーとして広く使用されている。

【0006】 他方、顔料成分は、一般に塗膜に色彩や隠蔽等を付与する成分である。また、優れた防食性が要求される用途では、顔料成分として防食顔料を添加することができる。防食顔料としては、従来から有機鉛化合物が用いられてきた。

【0007】 有機鉛化合物から出る鉛イオンは、エポキシ樹脂とブロックイソシアネートとの硬化系の硬化触媒として機能し、硬化温度を下げ、硬化を促進させる。その結果、塗膜の耐久性、防食性、防錆性等が高まるため、有機鉛化合物は防錆顔料として有用である。

【0008】 しかしながら、有機鉛化合物には毒性があり、塗膜に含まれた状態で製品と共に環境にばらまかることは好ましくない。従って、人体及び自然環境に対する安全性を考慮すると、有機鉛化合物は極力使用しないことが好ましい。同様に、有機スズ化合物も毒性のため環境衛生上の問題があり、更に、これを含有する電着塗料を電子部品に使用するとその製品品質に悪影響を及ぼすことがある。

【0009】 具体的には、塗料を電子部品の塗装に使用した場合、電子機器内部の温度が上昇して塗膜中に残存した成分が揮発すると、電子回路に悪影響を及ぼす場合があるからである。従って、塗膜が硬化した後、徐々に揮発する微量成分、いわゆるアウトガスの量を低減することが求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、環境に悪影響を与える可能性がある鉛、スズを含有せず、硬化性に優れ、また、硬化塗膜の耐久性、防食性及び防錆性に優れ、硬化塗膜のアウトガス量が少ない、電子部品用無鉛型カチオン電着塗料組成物を提供することにある。

る。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、アミン変性エポキシ樹脂とブロックイソシアネート硬化剤とをバインダー成分として含有する電着塗料組成物において、該アミン変性エポキシ樹脂がアミン変性ポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂であり、該ブロックイソシアネート硬化剤が、脂環式イソシアネート類をブロックしたものと；芳香族環を有するイソシアネート類をブロックしたものとの；混合物であり、塗料組成物中に実質的に鉛、スズを含有しない、電子部品用カチオン電着塗料組成物を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0012】ここで、「実質的に鉛を含まない」とは環境に悪影響を与えるような量で鉛を含まないことを意味する。具体的には、カチオン電着塗料組成物中の鉛イオンの濃度が50 ppm、好ましくは10 ppmを越えないことをいう。同様に、「実質的にスズを含まない」とは環境や電子部品の品質に悪影響を与えるような量でスズを含まないことを意味する。具体的には、カチオン電着塗料組成物中のスズイオンの濃度が1 ppmを越えないことをいう。

【0013】

【発明の実施の形態】カチオン電着塗料組成物はイオン化されたバインダー成分や顔料成分等を中和剤で中和して水性媒体中に分散させたエマルジョンである。

【0014】バインダー成分

カチオン電着塗料組成物のバインダー成分は一般に熱硬化性樹脂組成物であり、主剤及び硬化剤を含有する。本発明のカチオン電着塗料組成物は、主剤としてカチオン化樹脂、硬化剤としてブロックイソシアネートを含む。

【0015】カチオン化樹脂は水分散性を示す水性樹脂である必要がある。カチオン化樹脂には、例えば、アミン変性エポキシ樹脂、アミン変性ポリウレタンポリオール樹脂、アミン変性ポリブタジエン樹脂、アミン変性アクリル樹脂、またはスルホニウム基含有樹脂系およびホスホニウム基含有樹脂系等が含まれる。好ましいカチオン化樹脂はアミン変性エポキシ樹脂である。

【0016】アミン変性エポキシ樹脂は、典型的には、エポキシ樹脂のエポキシ基の全部をアミンで開環するか、または一部のエポキシ基を他の活性水素化合物で開環し、残りのエポキシ基をアミンで開環して製造される。

【0017】エポキシ樹脂は一般に分子量600～4000、好ましくは700～3000、エポキシ当量300～2000、好ましくは350～1500のものを用いる。好ましくは、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラックのようなポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。

10

20

30

40

50

【0018】特開平5-306327号公報第0004段落の式、化3に記載のような、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂をエポキシ樹脂として用いてもよい。耐熱性及び耐食性に優れた塗膜が得られるからである。

【0019】エポキシ樹脂にオキサゾリドン環を導入する方法としては、例えば、メタノールのような低級アルコールでブロックされたブロックポリイソシアネートとポリエポキシドを塩基性触媒の存在下で加熱保温し、副生する低級アルコールを系内より留去することで得られる。

【0020】オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂を用いると、耐熱性及び耐食性に優れ、更に耐衝撃性にも優れた塗膜が得られる。オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂の具体例及び製造方法については、特願平10-305294号第0012～0047段落に記載されている。

【0021】これらのエポキシ樹脂は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、および単官能性のアルキルフェノールのような適当な樹脂で変性しても良い。この変性に用いる樹脂の例としては、ポリカブロクタノンジオール、エチレンオキサイド付加重合物が挙げられる。

【0022】また、エポキシ樹脂はエポキシ基とジオール又はジカルボン酸との反応を利用して鎖延長することができる。ジオールの例にはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタノンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどのアルキレンジオール；1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオールなどの脂環式ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、レゾルシノール、ハイドロキノン等の芳香族ジオール等が挙げられる。ジカルボン酸の例にはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、C₁₀～C₁₈の長鎖脂肪族ジカルボン酸、末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の脂肪族ジカルボン酸、またはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0023】エポキシ基を開環させるのに用いるアミンは、一般に、1級アミン、2級アミン、3級アミンである。その例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン塩酸塩、N,N-ジメチルエタノールアミン酢酸塩、アミノエチルエタノールアミンのケチミン、ジエチレントリアミンのジケチミンなどの1級アミンをブロックした2級アミンがある。アミン類は複数のものを併用して用いてよい。

【0024】1級アミンを反応させるときは2当量であるためエポキシ樹脂の鎖延長剤として働く、エポキシ樹脂を高分子量化させる。エポキシ基と反応させるこれ

らのアミンは、エポキシ樹脂のエポキシ基とほぼ当量で使用するのが好ましい。

【0025】アミン変性エポキシ樹脂のGPC分析による数平均分子量は600～4000が好ましい。数平均分子量が600未満であると造膜性が不十分であり、4000を越えると乳化、水溶化が困難である。

【0026】ブロックイソシアネート硬化剤

本発明のカチオン電着塗料組成物で使用するブロックイソシアネート硬化剤は、脂環式イソシアネート類をブロックしたものと芳香族環を有するイソシアネート類をブロックしたものとの混合物である。このブロックイソシアネート硬化剤は、脂環式イソシアネート類をオキシムでブロックしたものと；芳香族環を有するイソシアネート類を低級アルコールでブロックしたものとの；混合物とすることが好ましい。

【0027】例えば、ブロックイソシアネート硬化剤は、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートをオキシム類でブロックしたものと；芳香族ジイソシアネートと多価アルコールとのアダクト体であるイソシアネート類を炭素数1～4の低級アルコールでブロックしたものとの；混合物とすることができます。

【0028】オキシム類でブロックされた脂環式イソシアネート類はブロック剤の解離が比較的低温で進行し、主樹脂との架橋反応が比較的短時間で完結し、比較的硬い塗膜を提供することができる。しかしながら脂環式イソシアネート類のみを使用すると塗膜の架橋密度が低くなり、硬化塗膜が脆くなりすぎる傾向があるため、塗膜の耐久性が低下する懼れがある。

【0029】他方、芳香族環を有するイソシアネート類は硬化剤の官能基数が上ることによりポリマー骨格の架橋密度が高まり、塗膜の剛性や強度が高まる。しかしながら、低級アルコールでブロックされた芳香族環を有するイソシアネート類のみの使用では塗膜を完全に硬化させる為の温度が高くなりすぎる傾向がある。

【0030】本発明では、硬化剤としてオキシム類でブロックされた脂環式イソシアネート類と低級アルコールでブロックされた芳香族環を有するイソシアネート類とを混合して用いることにより静的Tgが高い塗膜を提供する。更に、この塗膜は比較的低温で硬化反応が終了し、硬化時の加熱減量を低減することでアウトガス量が少ない塗膜を提供する。

【0031】芳香族環を有するイソシアネート類としては、芳香族ジイソシアネートと多価アルコールとのアダクト体が好ましい。構造上の理由から電子部品用電着塗膜に求められる高Tgの塗膜が得られやすいからである。

【0032】その場合、芳香族ジイソシアネートとしては、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-

ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族化合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トルエンジイソシアネートまたはそれらの混合物4, 4'-トルイジンジイソシアネート、1, 4-キシレンジイソシアネートなどの脂肪族-芳香族化合物、ジアニシジンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルエーテルジイソシアネート、クロロジフェニルジイソシアネートなどの核置換芳香族化合物等を用いることができる。

【0033】特に好ましいものはトルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその水添物と重合物である。これらは反応性に富み、種々の変性が容易で電子部品用塗膜に求められる高Tg塗膜を得やすいからである。

【0034】芳香族イソシアネート類のブロック剤としては炭素数5までの低級アルコールを用いることが好ましい。低級アルコールは沸点が低く、焼き付け時に殆ど完全に揮散して硬化塗膜中に残存しない。その結果、低級アルコールはアウトガスとして硬化塗膜から放出されないからである。

【0035】低級アルコールの具体例には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。好ましいものはメタノール、エタノール及びメタノールとエタノールとの混合物である。これらは低級アルコールの中でも沸点が低く、焼付後の塗膜に殆ど残存しないからである。また、これらは分子量が小さいので、イソシアネート基の当量当たりに解離する成分の重量が少なくなるからである。

【0036】一方、脂環式イソシアネート類をオキシムでブロックしたものにおける、脂環式イソシアネート類の具体例には、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。特に好ましい脂環式イソシアネート類はイソホロンジイソシアネートである。

【0037】脂環式イソシアネート類のブロック剤にはオキシムを用いることが好ましい。沸点が低く、焼付け後の塗膜に殆ど残存しないからである。

【0038】オキシムの具体例には、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシムなどがある。特に好ましいオキシムはメチルエチルケトオキシムである。従って、脂環式イソシアネート類をブロックしたものとして特に好ましいものはイソホロンジイソシアネートをメチルエチルケトオキシムでブロックしたものである。

【0039】脂環式イソシアネート類をオキシムでブロックしたものと；芳香族イソシアネート類を低級アルコ

ールでブロックしたものとの；混合比は、固形分の重量比で50/50～95/5とすることが好ましい。この混合比が50/50未満であると硬化温度が高くなり過ぎる傾向となり、95/5を越えると塗膜が脆くなり耐久性に劣る傾向となる。

【0040】ブロックイソシアネート硬化剤は、通常、イソシアネート類とブロック剤とを反応させて調製する。

【0041】反応は、両者を混合して所定温度に加熱することにより行なう。一方を加熱しておき、他方をそこに加えてもよい。一般にイソシアネート類を加熱しておいて、これにブロック剤を滴下する。反応温度は通常50～70℃とする。イソシアネート類とブロック剤の混合割合は、当量比で1/1以上でブロック剤過剰であることが必要であるが、反応性の観点からは、1/1、1倍以上が望ましい。

【0042】ブロック剤がないとイソシアネート基が系中に残存し毒性の問題、塗料にする際の主樹脂中の活性点との副反応の進行の可能性が考えられ好ましくない。また、過剰に入ったブロック剤は、溶剤として作用し、過剰に入りすぎると揮散物の増加にもつながる。

【0043】反応を促進するための触媒として3級アミン、好ましくは揮散性を行する3級アミンを用いる。3級アミンは有機スズと比べて環境に悪影響を与えず、また、揮散性を有していれば硬化過程で完全に揮散して塗膜に残存せず、塗膜に含まれた状態で製品と共に環境にばらまかれることがなくなるからである。

【0044】3級アミンは反応過程のどの時点で添加してもよい。例えば、加熱したイソシアネート類にブロック剤を添加する場合は、ブロック剤と共に3級アミンを添加する。添加は一度に投入してもよいし、複数回に分けて投入しても、又は少量ずつ滴下してもよい。

【0045】反応の終点は、反応混合物に残存するイソシアネート基の量を測定して決定する。測定は、過剰のアミンで失活させたイソシアネートを塩酸水溶液で逆滴定することにより行なう。そして、イソシアネート基の残存率が1%未満になった時に、反応を終了する。

【0046】3級アミンの添加量はイソシアネート類に対して0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%とする。この添加量が0.01重量%未満であると触媒効果が現れず、5重量%を越えると着色、揮散物が増加する。

【0047】3級アミンの沸点は50～300℃、好ましくは80～220℃である。沸点が50℃未満であると揮散性が高すぎて反応過程で揮散してしまい、触媒としての効果が不十分となる。

【0048】3級アミンの具体例には、N-メチルジエチルアミン、N、N-ジメチルイソプロピルアミン、トリ-*n*-エチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、N、N-ジエチルシクロヘキシ

ルアミン、N、N-ジエチルブチルアミン、N、N-ジメチルオクチルアミン、N、N-ジメチルプロパルギルアミンなどの脂肪族3級アミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノンデセンなどの脂環式3級アミン、N、N-ジメチルベンジルアミンなどの芳香族3級アミン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリンなどの置換アニリン類、N、N-ジメチルトルイジンなどの置換トルイジン類が挙げられる。特に好ましいものは脂肪族3級アミンである。

【0049】バインダー成分の硬化性を調節するため、通常のウレタン開製触媒を本発明のカチオン電着塗料組成物に含有させてよい。但し、電子部品塗装においては電子部品の品質を損ねないように、ジブチルチジラウレート、ジブチルチノキサイドのような塗膜中から揮散し易いスズ化合物は使用しないことが好ましい。また、硬化過程の後も硬化塗膜に残存して徐々に揮散する化合物は、硬化塗膜のアウトガスの量を増大させるため、使用しないことが好ましい。

【0050】本発明の電子部品用カチオン電着塗料組成物には、有機亜鉛化合物を含有させることが好ましい。亜鉛イオンはエポキシ樹脂とブロックイソシアネートとの硬化系の硬化触媒として機能し、硬化塗膜中に残存した有機スズ化合物のように塗膜中から揮散して電子部品の品質を損ねることがないからである。

【0051】有機亜鉛化合物は中和剤の一部や顔料として塗料組成物に導入することができる。ここで、中和剤は、カチオン化樹脂に含まれるカチオン性基と結合して塩を形成し、カチオン化樹脂を水性媒体に分散可能にする成分をいう。

【0052】中和剤の一部としては、酢酸亜鉛、乳酸亜鉛等を用いることができる。顔料としては、モリブデン酸亜鉛、シアノ化亜鉛、酸化亜鉛、リン酸亜鉛、リンモリブデン酸亜鉛等を含有させることができる。

【0053】但し、塗料組成物全体に含まれる亜鉛の量は、濃度50ppm以上とすることが好ましい。ここでいう亜鉛の量とは、化合物としてではなく、金属イオンとしての亜鉛の量を意味する。塗料組成物中の亜鉛イオンの濃度が50ppm未満であると塗膜の硬化性が低下する可能性がある。

【0054】また、本発明の電子部品用カチオン電着塗料組成物には、その他の通常用いられる中和剤や顔料を併用してもよい。用い得る中和剤の例としては、塩酸、ギ酸、酢酸、乳酸のような無機酸及び有機酸等が挙げられる。顔料の例としては、チタンホワイト、カーボンブラック及びベンガラのような着色顔料、カオリン、タルク、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレー及びシリカのような体质顔料、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、トリポリリン酸アルミ

ニウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム及びリンモリブデン酸アルミニウムのような防錆顔料等が挙げられる。

【0055】顔料を電着塗料組成物の成分として用いる場合、一般に顔料を予め高濃度で水性媒体に分散させてペースト状にする。顔料は粉体状であるため、電着塗料組成物で用いる低濃度均一状態に、一工程で分散させるのは困難だからである。一般にこのようなペーストを顔料分散ペーストという。

【0056】顔料分散ペーストは、顔料を顔料分散用樹脂と共に水性媒体中に分散させて調製する。顔料分散樹脂としては、一般に、カチオン性又はノニオン性の低分子量界面活性剤や4級アンモニウム基及び／又は3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂等のようなカチオン性重合体を用いる。

【0057】これらの成分を混合した後、混合物を顔料が所定の均一な粒径となるまで分散させて顔料分散ペーストを得る。分散には通常分散装置を用いる。例えば、ボールミルやサンドグラインドミル等を用いる。顔料分散ペーストに含まれる顔料の粒径は、通常1.5 μm以下である。

【0058】本発明のカチオン電着塗料組成物には、上記バインダー成分、顔料成分、及び中和剤等の他に、カチオン電着塗料組成物に通常含有させる成分を通常使用する量含有させることもできる。かかる成分としては、例えば、ゲル微粒子、粘度調節剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0059】本発明のカチオン電着塗料組成物は、上述のブロックイソシアネート硬化剤及びアミン変性エポキシ樹脂等を含むバインダー成分、顔料成分、及びその他のカチオン電着塗料組成物に通常含有させる成分を、中和剤を含む水性媒体中に分散させることによって調製される。成分の分散は通常の方法で行えばよい。

【0060】水性媒体中には水の他に種々の有機溶剤を樹脂の溶解、粘度などの調整のために用いてよい。使用し得る溶剤の例としては炭化水素類（例えば、キシレンまたはトルエン）、アルコール類（例えば、メチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール）、エーテル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル）、ケトン類（例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、アセチルアセトン）、エステル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）あとはそれらの混合物

が挙げられる。これらの溶剤の使用量は塗料全体に対して約0.01～2.5重量%、好ましくは0.05～1.5重量%である。

【0061】硬化剤の量は、硬化時にカチオン化樹脂中の1級、2級又は／及び3級アミノ基、水酸基等の活性水素含有官能基と反応して良好な硬化塗膜を与えるように調節する。ブロックイソシアネート硬化剤とアミン変性エポキシ樹脂との配合比は、固形分の重量比で1.0／9.0～5.0／5.0、好ましくは2.0／8.0～4.0／6.0とする。この配合比が1.0／9.0未満であると塗膜の硬化性が不足し、5.0／5.0を越えると樹脂骨格成分の不足から塗膜物性が不十分となる。

【0062】中和剤の量は、一般にはアミン変性エポキシ樹脂のアミノ基を少なくとも20%、好ましくは30～60%中和する量とする。

【0063】顔料分散ペーストをカチオン電着塗料組成物に配合する場合、顔料分散ペーストの配合量はカチオン電着塗料組成物中、固形分として顔料が5.0重量%を越えない量とすることが好ましい。

【0064】本発明のカチオン電着塗料組成物を使用して電着塗装を行う場合、被塗物としては電子部品、特にアルミニウムダイキャスト製やマグネシウムダイキャスト製のコンピュータハードディスクのケース、モータ部品のような磁気記録装置の部品を用いることが好ましい。このカチオン電着塗料組成物で得られる塗膜は高い防錆性を有し、電子部品の故障（メモリ破壊等）の原因となるアウトガス量も低減されているからである。

【0065】

【発明の効果】本発明の電子部品用カチオン電着塗料組成物は有機鉛、有機スズを含有しない。従って、環境に悪影響を与える可能性が少ない。更に、硬化性に優れ、また、硬化塗膜の防食性に優れ、硬化塗膜のアウトガス量が少ない。

【0066】

【実施例】以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」および「%」は断らない限り重量基準による。

【0067】製造例1

アミン変性エポキシ樹脂の合成

攪拌装置、窒素導入管、冷却管及び温度計を備え付けた反応容器にエポキシ当量が9.50のビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成社製エポトートYD-014）9.50部をメチルイソブチルケトン23.7.5部と共に100°Cに加温し完全に溶解させた。次いで、n-メチルエタノールアミン6.0部、ジエチレントリアミンのメチルイソブチルジケチミン7.3%メチルイソブチルケトン7.3部を添加しこの混合物を120°Cで1時間保温してアミン変性エポキシ樹脂を得た。

【0068】製造例2

ブロックイソシアネート硬化剤の合成

11

攪拌装置、温度計、冷却管及び空素導入管を備えた反応容器にイソホロンジイソシアネート222部を入れ、メチルイソブチルケトン56部で希釈した。これを50℃に昇温後、メチルエチルケトオキシム174部を温度が70℃を越えないように加えた。赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基の吸収が実質上消滅するまで70℃で1時間保持し、その後、n-ブタノール43部で希釈した。

【0069】製造例3

プロックイソシアネート硬化剤の合成

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート1250部及びメチルイソブチルケトン685部、トリブチルアミン6, 25部を反応容器に仕込み、60℃まで加熱した。ここにメタノール120部及びエタノール173部を3時間かけて等速滴下することにより反応させた。その後、トリメチロールプロパン112, 5部、メチルイソブチルケトン237, 5部を添加し110℃まで昇温後、およそ2時間反応し、赤外線吸収スペクトルのイソシアネート基の吸収が消失したことを確認して反応を停止し目的物とするプロックイソシアネート硬化剤を得た。

【0070】製造例4

顔料分散ペーストの調製

サンドグラインドミルに、エポキシ系4級アノモニウム塩型顔料分散樹脂(固形分49%)26, 9部、カーボンブラック2, 6部、カオリン30, 2部、およびイオン交換水40, 3部を入れ、粒度15μm以下になるまで分散して、鉛フリー顔料分散ペーストを得た(固形分46%)。

【0071】実施例1

カチオン電着塗料組成物の調製

製造例1のアミン変性エポキシ性樹脂210部と製造例2のプロックイソシアネート硬化剤57部と製造例3のプロックイソシアネート硬化剤35部とを均一に混合した。これを酢酸5部及び酢酸亜鉛1部で中和した後、脱イオン水100部を加えて希釈し、メインエマルジョンを得た(固形分36, 0%)。

【0072】このメインエマルジョン278部(固形分100部)、製造例4で得た顔料分散ペースト85部(固形分39部)、及び脱イオン水332部を混合してカチオン電着塗料組成物を得た。

【0073】通常の電着塗装装置により、得られたカチオン電着塗料組成物をアルミダイキャスト製ハードディスクケース(クロメート処理を施したアルミダイキャスト(Crメッキ量:クロムとして50mg/m²))に電着塗装した。塗装条件は表1の通りとした。硬化塗膜の厚さは20μmであった。

【0074】

【表1】

電圧 (V)	180
浴温度 (℃)	28
硬化温度 (℃)	205
硬化時間 (分)	20

【0075】硬化塗膜の静的Tg(℃)、及び加熱減量を評価したところ、静的Tg 110℃、加熱減量9, 6%であった。尚、加熱減量は硬化塗膜のアウトガスの量に対応し、加熱減量が少ないほどアウトガス量も少ないことを示す。

【0076】静的Tgは、セイコーインスツルメント社製TMA-100を用いて、針入法によって測定した。測定条件は表2の通りとした。尚、この値は100℃以上であることが好ましい。

【0077】

【表2】

ブルーピン径 (mm)	1
荷重 (g)	50
昇温速度 (℃/分)	5

【0078】加熱減量は、以下の工程を行った後、数1の計算式によって算出した。

(1)試験板を精秤する(A)

(2)試験板に電着塗装を施す。

(3)水洗後、得られたウェット塗膜を105℃×3時間乾燥させる。

(4)デシケーター中で室温まで冷却した後、精秤する(B)。

(5)電着塗装試験板に焼付けを施す。

(6)デシケーター中で室温まで冷却した後、精秤する(C)。

【0079】

【数1】 $D(\%) = [1 - (C - A) / (B - A)] \times 100$

【0080】式中、Dは加熱減量であり、Aは電着前の試験板重量であり、Bは乾燥後の試験板重量であり、Cは焼付け後の試験板重量である。

【0081】加熱減量の値は15%以下であることが好ましい。

【0082】次いで、上記で得られた塗膜について塩水噴霧試験(耐食性評価)を行ったところ、カット部からの糸鉤幅は3, 4mmであった。

【0083】塩水噴霧試験は以下の要領で行った。硬化塗膜を有する塗板にナイフにて素地に達するクロスカットを入れ、35℃で100時間5%食塩水を塗膜表面に噴霧した。その後、カット部から塗膜が剥離した片側最大幅(mm)により塗膜を評価した。

【0084】実施例2

カチオン電着塗料組成物の調製

ブロックイソシアネート硬化剤の配合を、製造例2のブロックイソシアネート硬化剤42部及び製造例3のブロックイソシアネート硬化剤52部に変更すること以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を調製し、評価した。評価結果を表3及び表4に示す。

【0085】比較例1

カチオン電着塗料組成物の調製

製造例2のブロックイソシアネート硬化剤と製造例3のブロックイソシアネート硬化剤との組合せの代わりに製造例2のブロックイソシアネート硬化剤のみ85部を用いること以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を調製し、評価した。評価結果を表3及び表4に示す。

* 料組成物を調製し、評価した。評価結果を表3及び表4に示す。

【0086】比較例2

カチオン電着塗料組成物の調製

製造例2のブロックイソシアネート硬化剤と製造例3のブロックイソシアネート硬化剤との組合せの代わりに製造例3のブロックイソシアネート硬化剤のみ105部を用いること以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を調製し、評価した。評価結果を表3及び表4に示す。

【0087】

【表3】

用いること以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を調製し、評価した。評価結果を表3及び表4に示す。

実施例 No.	静的 T _g (℃)	加熱減量(%)
1	110	9.6
2	113	7.6
比較 1	9.4	10.5
比較 2	8.7	7.0

【0088】

※※【表4】

実施例 No.	カット部からの系錆幅 (mm)
1	3.4
2	3.2
比較 1	3.6
比較 2	3.3

【0089】実施例の結果から、脂環式イソシアネート類をブロックしたものと芳香族環を有するイソシアネート類をブロックしたものとの混合物をカチオン電着塗料★

★の硬化剤として用いると、耐食性は従来と同等でないながら、静的 T_g が 100℃ 以上でかつアウトガス量が低減された硬化塗膜が得られることが確認された。

フロントページの続き

(72)発明者 神野 和信

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4J038 CA101 CA102 CG141 CG142

DB061 DB062 DB071 DB072

DB161 DB162 DB391 DB392

DG301 DG302 DG321 DG322

MA08 MA10 MA14 NA27 PA04

PA19 PB06 PB07 PC02